

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-170084

(43)Date of publication of application : 29.06.1999

(51)Int.Cl.

B23K 35/30
B23K 9/23
G21C 19/02
G21D 1/00
// C22C 19/05

(21)Application number : 09-340975

(22)Date of filing : 11.12.1997

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(72)Inventor : KAWAGUCHI SEIICHI

TADA YOSHIHIRO

KATAYAMA TAKASHI

(54) FILLER METAL FOR NI BASED HIGH CR ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a filler metal which is used for welding of Ni based high Cr alloys, such as 'Inconel 690' alloys, and is capable of yielding a deposited metal and welded joint having excellent high temp. tensile ductility and weld crack resistance.

SOLUTION: This filler metal for the Ni based high Cr alloys has a compsn. contg., by weight %, $\leq 0.04\%$ C, 0.1 to 0.5% Si, 0.2 to 1% Mn, 28 to 31.5% Cr, 10.5% Mo, $\leq 0.3\%$ Cu, $\leq 0.1\%$ Nb, 0.5 to 1.1% Al, 0.5 to 1% Ti, (where $\leq 1.5\%$ Al+Ti), 7 to 11% Fe and total 0.05 to 0.5% max. two kinds of W and V, further contg., as inevitable impurities, $\leq 0.1\%$ Co, $\leq 0.02\%$ P, $\leq 0.015\%$ S, $\leq 0.1\%$ O, over 0.005% and below 0.03% N and consisting of the balance Ni.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3382834

[Date of registration] 20.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-170084

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I		
B23K 35/30	320	B23K 35/30	320	Q
9/23		9/23		G
G21C 19/02	GDP	G21C 19/02	GDP	J
G21D 1/00	GDP	C22C 19/05		B
// C22C 19/05				F
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平9-340975	(71) 出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22) 出願日	平成9年(1997)12月11日	(72) 発明者	川口 聖一 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社高砂研究所内
		(72) 発明者	多田 好宏 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社高砂研究所内
		(72) 発明者	片山 隆 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1号 三菱重工業株式会社神戸造船所内
		(74) 代理人	弁理士 萩原 亮一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 Ni 基高Cr合金用溶加材

(57) 【要約】

【課題】 Ni 基高Cr合金の溶接用溶加材に関する。

【解決手段】 重量%で、C: 0.04%以下、Si: 0.1~0.5%、Mn: 0.2~1%、Cr: 28~31.5%、Mo: 0.5%以下、Cu: 0.3%以下、Nb: 0.1%以下、Al: 0.5~1.1%、Ti: 0.5~1%、(但し、Al+Ti: 1.5%以下)、Fe: 7~11%、WおよびVを最大2種、合計0.05~0.5%を含有し、さらに不可避免の不純物として、Co: 0.1%以下、P: 0.02%以下、S: 0.015%以下、O: 0.1%以下、N: 0.005%を超え0.03%未満を含み、残部がNiからなる組成を有することを特徴とするNi基高Cr合金用溶加材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、C：0.04%以下、Si：0.1～0.5%、Mn：0.2～1%、Cr：28～31.5%、Mo：0.5%以下、Cu：0.3%以下、Nb：0.1%以下、Al：0.5～1.1%、Ti：0.5～1%、（但し、Al+Ti：1.5%以下）、Fe：7～11%、WおよびVを最大2種、合計0.05～0.5%を含有し、さらに不可避的不純物として、Co：0.1%以下、P：0.02%以下、S：0.015%以下、O：0.1%以下、N：0.005%を超え0.03%未満を含み、残部がNiからなる組成を有することを特徴とするNi基高Cr合金用溶加材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

表1

区分	規格	化 学 成 分 %							
		C	Si	Mn	S	Ni	Cr	Cu	Fe
690合金	ASME Code Sec. II-B SB-163 UNS N06690	0.15 以下	0.5 以下	1.0 以下	0.015 以下	58.0 以上	27.0～ 31.0	0.5 以下	7.0～ 11.0

【0004】この690合金を用いて構造物を製造する際には溶接を伴うのが普通である。溶接方法はティグ溶接やミグ溶接が用いられ、溶接時に溶融しながら合金を添加し、溶接後の強度を保持するため耐溶接割れ性を確保する溶加材を必要とする。この溶加材に関してはアメリカ機械学会（The American Society of Mechanical

表2

区分	規格	化 学 成 分 %														
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Nb	Al	Ti	Al+Ti	Fe	Other
690合金	ASME Code Case2142-1 UNS N06052	0.04 以下	0.50 以下	1.00 以下	0.020 以下	0.015 以下	Bal.	28.0～ 31.5	0.50 以下	0.30 以下	0.10 以下	1.10 以下	1.00 以下	1.50 以下	7.0～ 11.0	0.50 以下

【0006】690合金母材の組成である表1と比較すれば明かなように、溶加材の主組成も690合金とほとんど同組成であるが、溶接割れを防ぐために溶加材の方はPおよびCuの含有量に特に制限を加え、また、耐食性の劣化を防ぐためにMo、Nb、Al、TiおよびAl+Ti含有量に制限を加えている。この他、ASME Codeには定められていないが、実際には溶加材を溶製するとき加える脱酸剤や大気から混入する不可避的不純物が含まれており、その種類と含有量は本発明者らの分析例によればおよそ、Co：0.05%、O：0.004%、N：0.002%である。

【0007】インコネル690合金は元来、高Cr性を有する材料であるから、この溶加材を用いてティグ溶接またはミグ溶接により溶接した構造物の溶接部も室温の機械的性質および耐溶接割れ性などについても十分な性

【発明の属する技術分野】本発明は高温で作動する加圧水型原子力発電プラントなどに用いられるNi基高Cr合金の溶接用溶加材に関するものであり、さらに詳しくは高温引張延性、耐溶接割れ性に優れた溶着金属を得る溶加材に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、300～350℃の高温で稼働する加圧水型原子力発電プラントの蒸気発生器伝熱管材などには耐食性に優れたインコネル600合金が用いられている。さらに伝熱管材として信頼性向上を目指して新たに開発されたインコネル690合金が使われ始めた。その代表的な合金組成を表1に示す。なお、以下組成を示す%は重量%を示す。

【0003】

【表1】

Engineers ; ASME) のASMEボイラ及び圧力容器規程 (ASME Boiler and Pressure Vessel Code ; 以下、ASME Code という) の規定が用いられており、その化学成分を表2に示す。

【0005】

【表2】

能を有している。

【0008】しかしながら、前述のような300～350℃の高温で稼働する機器の長時間使用に際しては溶接部の強度不足という問題がある。すなわち、前記のインコネル690合金とその溶加材を用いて、ティグ溶接またはミグ溶接した溶接金属や溶接継手の高温引張強度は母材に比べて弱いため、高温強度の信頼性が十分ではない。例えば、350℃の全溶着金属の高温引張試験を行ったとき、引張強さは480N/mm²未満という低い値しか得られない。さらに、このインコネル690合金溶加材は組織がオーステナイト組織を呈するため溶接割れ感受性が高いので耐溶接割れ性を十分考慮しなければならない。

【0009】本出願人は先に上記技術水準に鑑み、インコネル690合金などNi基高Cr合金の溶接に用いら

れ、高温引張特性及び耐溶接割れ性に優れた溶着金属や溶接継手を得ることができる溶加材を提案した。(特願平 6 - 3 2 7 2 0 2 号) 該溶加材は重量%で、C : 0. 0 4 % 以下、Si : 0. 1 ~ 0. 5 %, Mn : 0. 2 ~ 1 %, Cr : 2 8 ~ 3 1. 5 %, Mo : 0. 5 % 以下、Cu : 0. 3 % 以下、Nb : 0. 1 % 以下、Al : 0. 5 ~ 1. 1 %, Ti : 0. 5 ~ 1 %, Al + Ti : 1. 5 % 以下、Fe : 7 ~ 1 1 %, W および V を最大 2 種、合計 0. 0 5 ~ 0. 5 % を含有し、さらに不可避の不純物として、Co : 0. 1 % 以下、P : 0. 0 2 % 以下、S : 0. 0 1 5 % 以下、O : 0. 1 % 以下、N : 0. 0 3 ~ 0. 3 % を含み、残部が Ni からなる組成を有することを特徴とする Ni 基高 Cr 合金用溶加材である。しかしながら、この Ni 基高 Cr 合金用溶加材は N 量の点で高温延性がやや低下する傾向にあった。

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記技術水準に鑑みてなされたものであり、その目的はインコネル 6 9 0 合金など Ni 基高 Cr 合金の溶接に用いられ、高温引張延性及び耐溶接割れ性に優れた溶着金属や溶接継手

【0 0 1 1】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記目的の達成のため、Ni 基高 Cr 合金用溶加材の材質について種々検討した結果、インコネル 6 9 0 合金溶加材の組成のうち、オーステナイトの固溶強化については、侵入型元素の C、N がもっとも大きく強化に寄与していることがわかった。しかし、このインコネル 6 9 0 合金溶加材の特徴の一つである耐食性が優れているという特性上、C 量は 0. 0 4 % 以下と低目に制限されているため、C 含有量を増して高温引張強度を改善することは難しい。また、N 量のみを増加させた場合は溶接欠陥が生じやすくなり好ましくない。このため、N のほかに W 及び V を複合添加すれば後述のように溶接欠陥を生じることなく高温引張強度の改善がはかれることがわかった。さらに、 γ マトリックス相の固溶強化元素として、Mo、W、V、Ti 及び Al が挙げられる。しかしこのインコネル 6 9 0 合金溶加材の組成のうち、Ti 及び Al は脱酸剤として作用するが、溶接作業性を考慮して規制している。また、Mo も耐食性を考慮して制限を加えている。このほか、ASME Code には定められていないが、W 及び V はその他の元素として 0. 5 % 以下の元素添加は許されるので W 及び V 量を 0. 5 % 以内の範囲で増して固溶強化により高温引張強度の改善がはかれることが判明した。

【0 0 1 2】本発明は上記知見に基づいて完成されたものであって、本発明は重量%で C : 0. 0 4 % 以下、Si : 0. 1 ~ 0. 5 %, Mn : 0. 2 ~ 1 %, Cr : 2 8 ~ 3 1. 5 %, Mo : 0. 5 % 以下、Cu : 0. 3 % 以下、Nb : 0. 1 % 以下、Al : 0. 5 ~ 1. 1 %, Ti : 0. 5 ~ 1 % (但し、Al + Ti : 1. 5 % 以下) Fe : 7 ~ 1 1 %, W および V を最大 2 種、合計 0. 0 5 ~ 0. 5 % を含有し、さらに不可避の不純物として、Co : 0. 1 % 以下、P : 0. 0 2 % 以下、S : 0. 0 1 5 % 以下、O : 0. 1 % 以下、N : 0. 0 3 ~ 0. 3 % を含み、残部が Ni からなる組成を有することを特徴とする Ni 基高 Cr 合金用溶加材である。

【0 0 1 3】(作用) 以下に本発明の溶加材における各成分の作用及びその含有量の限定理由を説明する。C は一般に固溶体強化元素であり、C 量の増加とともに引張強度は増加する。一方 C 量の増加は耐応力腐食割れ性が劣化させるので、両特性を考慮して C 量は 0 % を超え 0. 0 4 % 以下とした。Si は溶接時に脱酸作用を有しており、その効果を出すため 0. 1 % 以上の添加が必要であるが、Si 量が多くなると溶接高温割れ感受性が高くなるので、Si 量は 0. 1 ~ 0. 5 % とした。Mn は溶接時に脱酸作用及び脱硫作用として有効であり、溶接高温割れに有害な S を固定し耐溶接割れ性を抑制する効果があり、この効果を高めるためには 0. 2 % 以上必要であるが、Mn 量を 1 % を超えて添加すると、溶接時にスラグの湯流れを悪くし、溶接作業性を劣化させるので、Mn は 0. 2 ~ 1 % とした。

【0 0 1 4】Cr は耐食性向上に必須の元素であるが、耐応力腐食割れ性の効果を十分ならしめるためには 2 8 % 以上が必要である。一方、3 1. 5 % を超えると溶加材の製造時の熱間加工性が著しく劣化するので Cr 量は 2 8 ~ 3 1. 5 % とした。Mo はマトリックスに固溶して引張強度を向上させるが、Mo 量の増加は溶加材の製造時の熱間加工性が著しく劣化させるので Mo 量は 0 % を超え 0. 5 % 以下とした。しかし、引張強度を考慮すれば Mo 量は 0. 5 % 以下という範囲内で高めめの 0. 4 % 程度に合金設計することが望ましい。Cu は高温に加熱されるとマトリックス中に微細分散析出して引張強度を高めるが、逆に過剰の添加は耐溶接割れ感受性を高めるので Cu 量は 0 % を超え 0. 3 % 以下とした。Nb は炭窒化物形成元素で引張強度を向上させるが、Nb 量の増加はワイヤ加工性を損なうので Nb 量は 0 % を超え 0. 1 % 以下とした。

【0 0 1 5】Al は溶加材を溶製するときに脱酸剤として用いるほか、N 安定化元素として溶着金属中の N を固定し強度の改善に寄与するので、その効果を出すため 0. 5 % 以上の添加が必要であるが、過剰の添加は溶接中にスラグを発生し、溶接作業性を劣化させるので 0. 5 ~ 1. 1 % とした。Ti は Al と同様、その酸化力を利用して脱酸剤として用いられるほか、溶加材製造時の熱間加工性の改善にも寄与する。また、Ti は N との親和力が強く、Ti N として析出し、組織を微細化させ、引張強度の改善に寄与するので、その効果を得るためには 0. 5 % 以上の添加が必要であるが、Al と同様に過

剰の添加は溶接中にスラグを発生し、溶接作業性を劣化させるのでTiは0.5~1%とした。Al+Tiの添加は脱酸剤としての作用には有効であるが、Al+Ti量が増加すると溶接中にスラグを発生し、溶接作業性を著しく劣化させるのでAl+Ti量は0%を超え1.5%以下とした。

【0016】Feはインコネル690合金のような高Cr量の場合に生じるスケール発生を防止又は抑制する。そして7%未満ではスケール発生が著しくなる。また、11%を超えて過剰に添加すると応力腐食割れ性を劣化させる。したがって、Feは7~11%とした。W及びVはASME Codeに定められていないその他の元素0.5%以下の範囲内でW及び／又はVを添加して高温引張強度の改善をはかった。Wはマトリックスに固溶して引張強度を向上させるが、添加量が多くなると耐溶接割れ感受性が劣化する。また、VはW、Moとほぼ同じようにマトリックスに固溶して引張強度を向上させるが、0.05%未満ではその効果がなく、また、0.5%を超えると延性が低下する。したがって、W及び／又はVを0.05~0.5%とした。

【0017】Coは加圧水型原子炉用として、このインコネル690合金を使用するときは、半減期の長いCoを含有していると、放射化されたCoが原子炉系統内を酸化物などとともに循環し、定期検査などに作業環境の放射能レベルを高めるのでCoは無い方がよい。しかしCoは元来Ni原材料中に1~2%程度含有されており、精錬によってNiの純度を上げてても工業的に得られる低CoNi原料のCo含有量は0.1%以下程度となる。この点を考慮して、Coは0.1%以下とした。PはNiと低融点の共晶(Ni-Ni₃Pなど)を作り、溶接高温割れ感受性を高める元素であるので、含有量は少ないほどよいが、過度な制限は経済性の低下を招くので、Pは0.02%以下とした。SはPと同じようにNiと低融点の共晶(Ni-Ni₃S₂など)を作り、溶接高温割れ感受性を高める元素であり、含有量は少ないほどよいのでSは0.015%以下とした。Oは溶加材の溶製中に大気から侵入する不可避免の不純物であり、溶接金属の結晶粒界に酸化物の形となって集まり、結晶粒界の高温強度を弱くする。また、Oは溶接割れ感受性を高めるので0.01%以下にすることが望ましい。

【0018】NはOと同じように不可避免の不純物であり、その含有量の限界値を定めることは重要である。ただし、NはTiなどと窒化物(TiNなど)を作り、引張強度を改善するので積極的に添加する。Nは含有量の増加とともに引張強度の向上に寄与するが0.03%を超えると高温延性が低下する。一方、0.005%未満ではその効果が小さいので、Nは0.005%を超え0.03%未満とした。

【0019】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに具体的に説

明する。組成の異なる本発明の溶加材及び従来使用されている溶加材の代表的な組成である比較例の溶加材を用いて試験片を溶接し、常温引張試験、350℃の高温引張試験、バレストレイント試験による溶接割れ試験を行った。

【0020】母材としてはJIS G4304(熱間圧延ステンレス鋼板及び鋼帯)のSUS304を使用した。ここで母材としてSUS304を使用したのは①実際の構造物にSUS304を使用した箇所がある、②SUS304の方がインコネル690よりもP、Sの含有量が多く溶接割れが発生しやすく、割れ試験用としては厳しい条件で評価できる、③溶着金属の引張試験では母材の全表面に肉盛溶接する(JIS規定による)ので材質の影響がないためである。引張試験はJIS Z3111(溶着金属の引張及び衝撃試験方法)に準じて行った。試験板のSUS304母材開先面及び裏当て金表面には規定どおり2層バタリング溶接したものをを使用した。継手溶接はティグ溶接法により溶接電流170~180A、溶接電圧12~13V、溶接速度85mm/分、アルゴンガスシールド18リットル/分で行った。この継手溶接金属からJIS Z3111A2号(試験片の平行部の直径6mm)引張試験片と板厚5mm、幅50mm、長さ150mmの溶接割れ試験片を機械加工により採取した。その後、JIS Z2241(金属材料引張試験方法)に準じて引張試験及び溶接割れ試験を行った。

【0021】比較例及び実施例で用いた溶加材の組成を表3に示し、各試験の結果を表4に示す。表4は溶着金属の引張試験における引張強さ(σ_u)、0.2%耐力(σ_y)、伸び(EL)、絞り(RA)及び溶接割れ試験における割れ長さ(負荷歪 $\epsilon=5\%$ 時の最大割れ長さ)を示す。

【0022】

【表3】

表 3

区分	溶加材No.	溶 加 材 の 化 学 成 分 (重 量 %)													
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Nb	Al	Ti	Al+Ti	Fe
比較	1	0.020	0.16	0.23	0.004	0.001	60.67	28.7	0.01	0.002	0.01	0.68	0.56	1.24	8.89
	2	0.020	0.14	0.23	0.004	0.002	60.32	28.9	0.01	0.002	0.005	0.70	0.65	1.35	9.00
材	3	0.026	0.16	0.25	0.003	0.001	60.40	29.12	0.01	0.002	0.003	0.71	0.55	1.26	9.24
	4	0.025	0.18	0.70	0.004	0.001	61.36	28.7	0.01	0.002	0.001	0.68	0.63	1.31	8.90
本	5	0.021	0.15	0.80	0.001	0.001	60.46	28.0	0.01	0.005	0.002	0.61	0.80	1.41	8.67
	6	0.020	0.15	0.80	0.001	0.001	60.45	28.0	0.01	0.002	0.002	0.72	0.81	1.53	8.56
発															
明															

7

(5)

特開平11-170084

8

【0023】

【表4】

表 4

区分	溶加材 No.	溶接割れ試験	常温引張試験				350°C高温引張試験			
		バレストレイン試験 $\varepsilon = 5\%$ の割れ長さ mm	σ_u N/mm ²	σ_y N/mm ²	EL %	RA %	σ_u N/mm ²	σ_y N/mm ²	EL %	RA %
比較材	1	2. 2	5 6 9	3 6 5	4 3	5 0	4 6 2	2 8 6	3 6	4 7
	2	1. 5	5 9 0	3 5 2	4 4	6 6	4 7 4	2 5 6	3 1	4 6
	3	2. 0	5 8 7	3 7 5	4 3	5 5	4 7 8	2 7 3	3 6	4 7
	4	1. 0	6 0 0	4 0 0	4 3	4 9	5 0 0	3 1 3	4 2	5 8
	5	1. 5	6 2 1	4 0 9	3 8	5 3	5 0 5	3 3 0	3 7	5 4
	6	1. 8	6 1 6	4 1 8	3 8	6 4	5 0 8	3 2 9	3 9	5 6

【0024】これらの結果から、本発明の溶加材を用いたものは、常温及び350℃の高温強度が比較材に比べて優れている。しかし、溶接割れ感受性は比較材とほぼ同等であり、溶接割れ感受性を高めることなく、高温強度及び高温引張延性をあげることができることがわかる。

【0025】

【発明の効果】インコネル690合金などNi基高Cr合金の溶接に用いる溶加材はASME Codeに規定のものが用いられていたが、ASME Codeの規格材は短時間の引張強度は良好であっても溶接部の高温強度まで考慮されたものではないので、高温引張強度特性が十分でなかった。本発明の溶加材は前述のように、ASME Codeの規格材の組成を基本としているが、特

にMo量については規格の成分範囲内での上限を狙って合金設計することにより高温引張強度の改善をはかり、次にASME Codeに定められていないW及びV元素の適正範囲を明らかにした。さらに原材料や溶製時の副原料から混入してくる不可避的不純物の残存量を検討し、これらの中でも高温引張強度の向上に寄与するNを重視してその許容量を決定することにより、ASME Codeの溶加材を用いたとき350℃の溶着金属の高温引張強度が480N/mm²未満であったのに比べて本発明の溶加材によれば同一条件で少なくとも500N/mm²以上の高温引張強度及び良好な高温引張延性が得られる。その結果インコネル690合金を使用する高温構造物の溶接に対して大きな信頼性を付与することができる。

20

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C 2 2 C 19/05

識別記号

F I

G 2 1 D 1/00

G D P S